

Die Schmelzdiagramme für die Systeme aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ und den sechs Lutidinen

The Phase Diagrams of the Systems of $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ and the Six Lutidines

Karl Hensen* und Peter Wagner⁺

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität,
Niederurseler Hang, D-W-6000 Frankfurt am Main

Z. Naturforsch. **47b**, 329–332 (1992); eingegangen am 19. August/7. Oktober 1991

Phase Diagrams, Trimethylbromosilane, Lutidines, Addition Compounds

The phase diagrams of the systems of trimethylbromosilane and the isomeric lutidines are shown. The existence of the congruently melting addition compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (3,4\text{-lutidine})$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (3,5\text{-lutidine})$ and the incongruently melting addition compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,3\text{-lutidine})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,3\text{-lutidine})$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,4\text{-lutidine})$, $((\text{CH}_3)_3\text{SiBr})_2 \cdot (2,4\text{-lutidine})$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,5\text{-lutidine})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,5\text{-lutidine})$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,6\text{-lutidine})_2$ could be proved.

1. Einleitung

Durch die Aufnahme von Schmelzdiagrammen bei tiefen Temperaturen gelang Hensen und Busch [1] der Nachweis von Lewisäure-Lewisbase-Additionsverbindungen zwischen Methylhalogensilanen und Pyridin. Bis heute konnten bei der Untersuchung von Systemen aus Methylhalogensilanen mit organischen Stickstoffbasen wie Pyridin [1], Pyrazin, Pyridazin [2], Picolin [3] sowie den Lutidinen [4–6] 1:2, 1:1 und 2:1 inkongruent als auch 1:2 und 1:1 kongruent schmelzende Lewisäure-Lewisbase-Additionsverbindungen nachgewiesen werden.

Zur Aufnahme von Schmelzkurven binärer Gemische wird häufig die Differentialthermoanalyse benutzt. Dabei können unter anderem Aussagen über die Schmelztemperaturen und durch Integration über die Fläche unter den DSC-Kurven (DSC = Differential Scanning Calorimetry) Schmelzwärmen von Reinsubstanzen und kongruent schmelzenden Verbindungen gemacht werden.

In dieser Arbeit wird über die Schmelzdiagramme von Trimethylbromosilan mit den sechs isomeren Lutidinen berichtet, deren DSC-Meßkurven mit einer Mettler DSC-30 aufgenommen wurden.

2. Experimenteller Teil

Die Trocknung der Lutidine – mit Ausnahme des 2,5-Lutidins – erfolgte durch Sieden am Rückfluß über Calciumhydrid und anschließende Destillation. Das 2,5-Lutidin wurde mit 15% Trimethylbromosilan als Trockenmittel versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt, das verbliebene Trimethylbromosilan abdestilliert und anschließend das 2,5-Lutidin selbst destilliert.

Die Darstellung des Trimethylbromosilans erfolgte nach der Vorschrift von Schmidt und Russ [7] aus Trimethylchlorsilan über ein Gemisch zweier isomerer Bis[trimethylsilyl]-dihydronaphthaline, das Rohprodukt wurde mit 20% Chinolin versetzt und über eine Füllkörperkolonne destilliert.

Wegen nicht reproduzierbarer Unterkühlungen bei der Aufnahme von Abkühlkurven wurden zur Konstruktion der Schmelzdiagramme nur Aufwärmkurven mit einer Heizrate von 1 [K/min] aufgenommen. Die Systeme 2,3-, 2,4-, 2,5- und 2,6-Lutidin mit Trimethylbromosilan wurden jeweils in Glastiegeln (Fassungsvermögen bis zu 100 [μl]), die Schmelzdiagramme der Systeme 3,4- und 3,5-Lutidin mit Trimethylbromosilan jeweils in Hochdrucktiegeln (Fassungsvermögen bis zu 270 [μl]) vermessen.

Da aus früheren Arbeiten bekannt war, daß in den nach Augenschein häufig einfach eutektischen Schmelzdiagrammen die Existenz inkongruent schmelzender Verbindungen mittels quantitativer Bromidbestimmungen nachgewiesen werden kann, wurden an den durch Abb. 1 bis 4 repräsentierten Systemen solche Bromidanalysen durchgeführt. Hierzu wurden Substanzgemische mit den in Tab. I aufgeführten Molenbrüchen angesetzt, in eine Analysenapparatur überführt, eingefroren und auf die angegebene Temperatur erwärmt. Nach Abziehen der entstandenen Flüssigkeit über

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Karl Hensen.

⁺ Vorabveröffentlichung von Teilen der Dissertation von Peter Wagner.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/92/0300-0329/\$ 01.00/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. I. Molenbrüche x_{Si} der Silan Komponente in den zur Bromidanalyse angesetzten Mischungen, Isolationstemperatur [$^{\circ}\text{C}$] des zu analysierenden Feststoffes und der jeweils gefundene Bromidgehalt [Gew. %], weiterhin die hierdurch nachgewiesenen inkongruent schmelzenden Addukte. Die theoretischen Bromidwerte für die ganzzahligen Addukte lauten: 1:2 (21,75%), 1:1 (30,70%), 2:1 (38,76%).

System	x_{Si}	[$^{\circ}\text{C}$]	[%]	x_{Si}	[$^{\circ}\text{C}$]	[%]	x_{Si}	[$^{\circ}\text{C}$]	[%]	Nachgewiesene inkongruent schmelzende Addukte
$\text{Me}_3\text{SiBr}/2,3\text{-Lutidin}$	0,35	-32,5	18,09	0,51	-43,5	26,61	0,67	-53,0	28,32	1:2, 1:1 –
$\text{Me}_3\text{SiBr}/2,4\text{-Lutidin}$	–	–	–	0,51	-68,0	33,07	0,65	-61,5	40,57	– 1:1, 2:1
$\text{Me}_3\text{SiBr}/2,5\text{-Lutidin}$	0,36	-34,7	19,20	0,52	-42,6	27,19	0,66	-52,3	29,52	1:2, 1:1 –
$\text{Me}_3\text{SiBr}/2,6\text{-Lutidin}$	0,37	-32,4	18,62	0,51	-39,0	19,66	0,68	-52,5	20,39	1:2 – –

eine Fritte und Aufschmelzen des verbliebenen Feststoffes konnte der Bromidgehalt argentometrisch bestimmt werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Aus den aufgenommenen DSC-Meßkurven ergeben sich die in Abb. 1 bis 6 dargestellten Schmelzdiagramme. Die Abb. 1 bis 4 beschreiben scheinbar einfache eutektische Gemische und die Abb. 5 und 6 Systeme mit kongruent schmelzenden Verbindungen.

Durch Bromidanalysen konnten in den Schmelzdiagrammen der Abb. 1 bis 4 folgende inkongruent schmelzende Verbindungen nachgewiesen werden:

a) Abb. 1 und 3:

Sowohl 1:2 als auch 1:1 inkongruent schmelzende Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,3\text{-Lutidin})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,5\text{-Lutidin})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,3\text{-Lutidin})$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,5\text{-Lutidin})$.

Die im Vergleich zum theoretischen Wert zu niedrig gefundenen Bromidanalysendaten sind dadurch zu erklären, daß Reste der flüssigen Phase (in Abb. 1, 3, 4 das entsprechende Amin) an den Kristallen haften bleiben, so daß die Bromidgehalte zu niedrig gefunden werden.

Die Ergebnisse der Bromidanalysen auf ein 2:1 Addukt sind ein weiterer Beweis dafür, daß in beiden Systemen eine 1:1 inkongruent schmelzende Verbindung vorliegt (s. Tab. I).

b) Abb. 2:

Eine 1:1 und 2:1 inkongruent schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,4\text{-Lutidin})$ und $((\text{CH}_3)_3\text{SiBr})_2 \cdot (2,4\text{-Lutidin})$.

Die Bromidanalysen ergeben für dieses System zu hohe Analysenwerte, weil die an den Kristallen haftende Flüssigkeit aus Silan besteht.

Außerdem trat bei diesem System bei tiefen Temperaturen neben den Schmelzpeaks für das Eutektikum und die Liquiduskurve ein weiterer Meßpunkt auf, der die Glasumwandlung des 2,4-Lutidins beschreibt.

c) Abb. 4:

Eine inkongruent schmelzende 1:2 Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (2,6\text{-Lutidin})_2$,

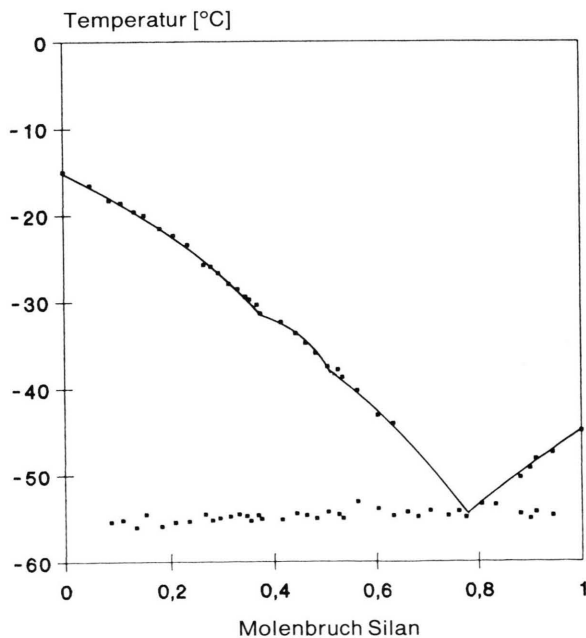
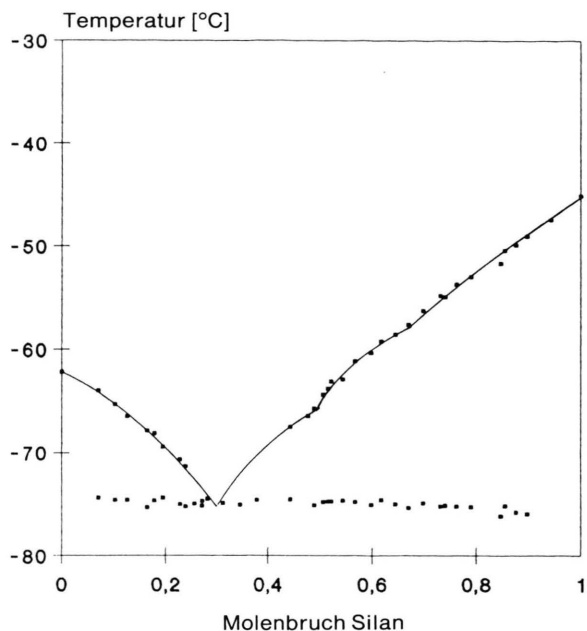
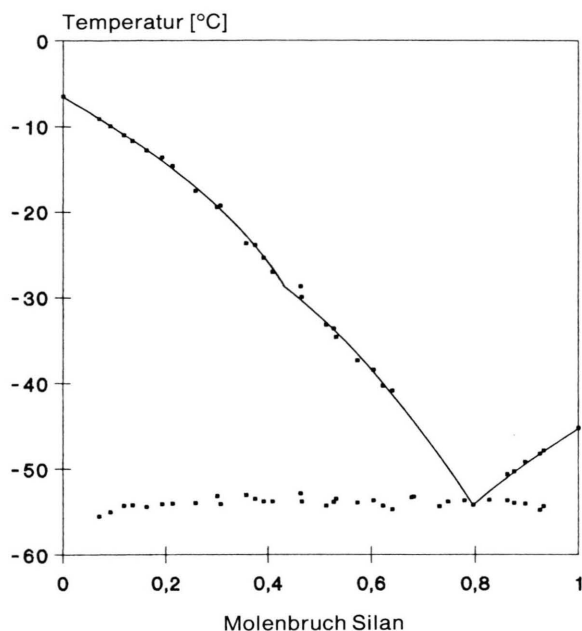
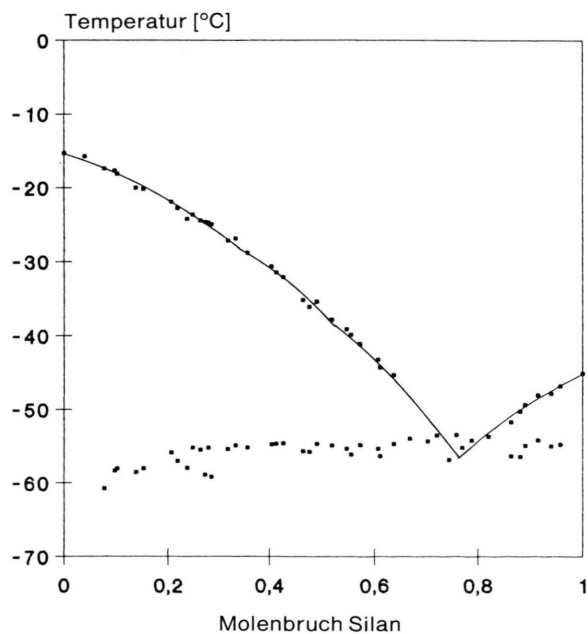


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}/2,3\text{-Lutidin}$.

Abb. 2. Phasendiagramm des Systems $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}/2,4\text{-Lutidin}$.Abb. 4. Phasendiagramm des Systems $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}/2,6\text{-Lutidin}$.Abb. 3. Phasendiagramm des Systems $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}/2,5\text{-Lutidin}$.

die in den drei durchgeführten Bromidanalysen gefunden wird.

Mit Hilfe der Schmelzdiagramme Abb. 5 und 6 konnte jeweils eine bei Raumtemperatur stabile 1:1 kongruent schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (3,4\text{-Lutidin})$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (3,5\text{-Lutidin})$ nachgewiesen werden. Bei dem System $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}/(3,4\text{-Lutidin})$ konnte durch Sublimation zusätzlich ein Einkristall dieser Verbindung gezogen und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Publikation der Ergebnisse dieser Untersuchungen erfolgt in Kürze an anderer Stelle. Die Züchtung eines Einkristalles der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (3,5\text{-Lutidin})$ ist bis heute nicht gelungen.

Bisherige Untersuchungen [8–10] zeigen, daß die 1:1 und 1:2 kongruent schmelzenden Verbindungen, bestehend aus Methylhalogensilanen und tertiären Stickstoffbasen, ionische Festkörperstrukturen bilden, bei denen das Silicium die Koordinationszahl vier oder fünf besitzt. Eine nicht-ionische Struktur wie für das 1:2-Addukt $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Pyridin}$ [11] mit der Koordinationszahl sechs am Silicium ist noch nicht gefunden worden.

Eine Zusammenfassung der nachgewiesenen inkongruent schmelzenden Verbindungen, der Mo-

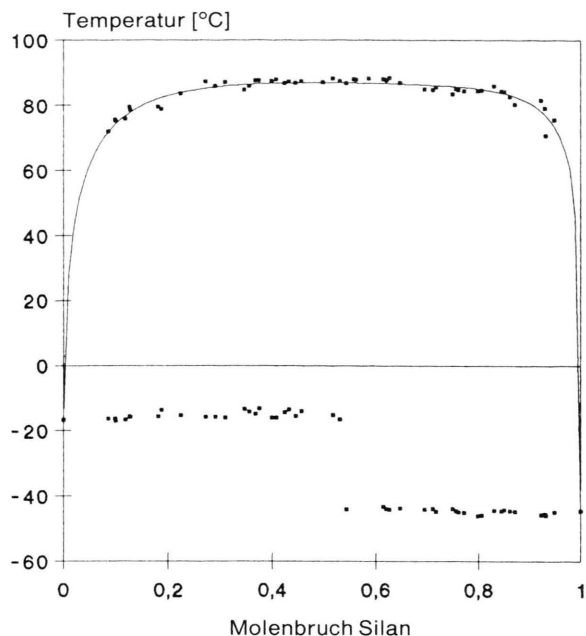


Abb. 5. Phasendiagramm des Systems $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}/3,4$ -Lutidin.

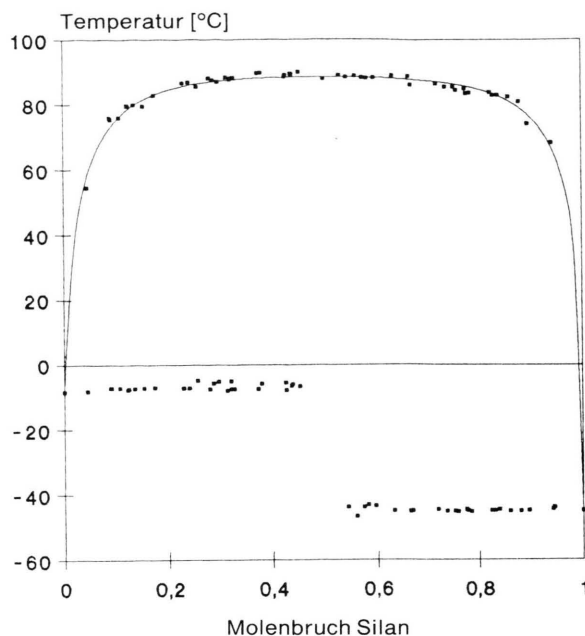


Abb. 6. Phasendiagramm des Systems $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}/3,5$ -Lutidin.

lenbrüche der Mischungen, die für die Durchführung der Bromidanalysen erforderlich waren, sowie die Isolationstemperaturen der Feststoffe ist aus Tab. I zu ersehen.

Die Schmelzenthalpien der sechs isomeren Lutidine sind von Hensen und Dräbing [5] veröffentlicht worden. Für das Trimethylbromsilan wurde eine Schmelzenthalpie von 10,40 [kJ/mol] gemessen. Für die beiden kongruent schmelzenden Ver-

bindungen wurden folgende Schmelzenthalpien ermittelt:

- a) 30,18 [kJ/mol] $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (3,4\text{-Lutidin})$,
- b) 34,68 [kJ/mol] $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr} \cdot (3,5\text{-Lutidin})$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln gedankt.

- [1] K. Hensen und R. Busch, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1174 (1982).
- [2] K. Hensen und J. Gaede, *Z. Naturforsch.* **42a**, 341 (1987).
- [3] W. Heberer, Dissertation, Frankfurt am Main (1988).
- [4] K. Hensen und M. Dräbing, *Z. Naturforsch.* **44b**, 63 (1989).
- [5] K. Hensen und M. Dräbing, *Z. Naturforsch.* **44a**, 1172 (1989).
- [6] K. Hensen und M. Dräbing, *Z. Naturforsch.* **45b**, 99 (1990).

- [7] A. H. Schmidt und M. Russ, *Synthesis* **1981**, (1), 67.
- [8] K. Hensen, Th. Zengerly, P. Pickel und G. Klebe, *Angew. Chem.* **95**, 739 (1983).
- [9] K. Hensen, Th. Zengerly, Th. Müller und P. Pickel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **558**, 21 (1988).
- [10] K. Hensen, Th. Müller und P. Pickel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **564**, 101 (1988).
- [11] V. A. Bain, R. C. G. Killean und M. Webster, *Acta Crystallogr.* **B25**, 156 (1969).